

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013362422 **Image available**
WPI Acc No: 2000-534361/200049
XRAM Acc No: C00-159435
XRPX Acc No: N00-395316

Fabrication of an article such as battery device or an electron field emitter comprises providing an array of aligned carbon nanotubes and truncating a portion of the nanotubes so that they are free of end caps
Patent Assignee: LUCENT TECHNOLOGIES INC (LUCE); AGERE SYSTEMS GUARDIAN CORP (AGER-N)

Inventor: JIN S; KOCHANSKI G P; ZHU W
Number of Countries: 029 Number of Patents: 005
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 1022763	A1	20000726	EP 2000300369	A	20000119	200049 B
AU 200012515	A	20000727	AU 200012515	A	20000120	200049
CA 2295290	A1	20000725	CA 2295290	A	20000110	200051
JP 2000223005	A	20000811	JP 200015645	A	20000125	200053
<i>uosp</i> <u>US 6283812</u>	B1	20010904	US 99236933	A	19990125	200154

Priority Applications (No Type Date): US 99236933 A 19990125

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 1022763	A1	E	18	H01J-009/02	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
AU 200012515	A			B82B-001/00	
CA 2295290	A1	E		H01J-001/304	
JP 2000223005	A		13	H01J-001/304	
US 6283812	B1			H01J-009/02	

Abstract (Basic): EP 1022763 A1

NOVELTY - An article is fabricated by providing an array of aligned carbon nanotubes (42) and truncating a portion of the nanotubes such that at least 10 percent are free of end caps. A device comprises truncated carbon nanotubes having a height within 30 percent of the average truncated height, with at least 10 percent, preferably at least 50 percent, free of end caps.

USE - Especially in an energy storage device (claimed) e.g. a high density hydrogen battery for e.g. an electric vehicle; and also in a flat panel display device or a microwave amplifier.

ADVANTAGE - The open-ended carbon nanotube structure provides high hydrogen adsorption capacity as well as high-emission cap-free tips.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a method for carbon nanotube truncation in which the carbon nanotube ends are dissolved by solid state diffusion.

aligned carbon nanotubes (42)

pp; 18 DwgNo 3B/11

Title Terms: FABRICATE; ARTICLE; BATTERY; DEVICE; ELECTRON; FIELD; EMITTER; COMPRISE; ARRAY; ALIGN; CARBON; TRUNCATE; PORTION; SO; FREE; END; CAP

Derwent Class: L03; V05; W02; X16; X21

International Patent Class (Main): B82B-001/00; H01J-001/304; H01J-009/02

International Patent Class (Additional): B01J-020/20; B82B-003/00;

C01B-003/00; C01B-031/02; H01J-001/30; H01J-009/12; H01J-019/24;

H01J-023/05; H01J-025/38; H01J-029/04; H01J-031/12

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-C02; L03-H05

Manual Codes (EPI/S-X): V05-L01A3A; V05-L05B5; V05-L05D1; W02-G03A3; X16-C;

X21-A01F; X21-B01A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-223005

(P2000-223005A)

(43) 公開日 平成12年8月11日 (2000. 8. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ- (参考)
H 0 1 J 1/304		H 0 1 J 1/30	F
B 0 1 J 20/20		B 0 1 J 20/20	A
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F
H 0 1 J 9/02		H 0 1 J 9/02	B
23/05		23/05	

審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-15645(P2000-15645)

(22) 出願日 平成12年1月25日 (2000. 1. 25)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 2 3 6 9 3 3

(32) 優先日 平成11年1月25日 (1999. 1. 25)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 596077259

ルーセント テクノロジーズ インコーポ
レイテッド

Lucent Technologies
Inc.

アメリカ合衆国 07974 ニュージャージ
ー、マレーヒル、マウンテン アベニュー
600-700

(74) 代理人 100081053

弁理士 三保 弘文

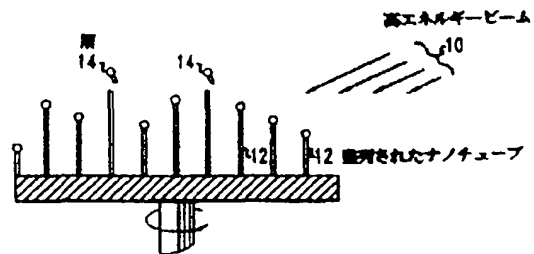
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブを含む物を製造するための方法および切り取られたカーボンナノチューブを含むデバイス

(57) 【要約】

【課題】 本整列されたナノチューブの一揃いの放射特性を改善する方法を提供する。

【解決手段】 整列されたナノチューブアレイの放射特性は、ナノチューブの端部を切り取ることにより改善される。切り取りは、平均の切り取られたナノチューブ高さの例えば30%以内の高さを有し、実質的にエンドキャップのない端部を有するナノチューブ (12) を提供する。キャップのない端部は、望ましい電界集中を提供し、高い均一性は、寄与するナノチューブの数を増大させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 整列されたカーボンナノチューブのアレイを提供するステップと、

切り取られるナノチューブの少なくとも10%にエンドキャップがないように、前記ナノチューブの少なくとも一部を切り取るステップとを有することを特徴とするカーボンナノチューブを含む物を製造するための方法。

【請求項2】 前記切り取られたナノチューブの少なくとも50%にエンドキャップがないことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記切り取られたナノチューブが、基準距離の30%以内の高さを有し、前記基準距離は、切り取られたナノチューブの平均高さと同じ合うナノチューブ間の平均距離のうちの小さい方であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記切り取られたナノチューブが、前記切り取られたナノチューブの平均高さの30%以内の高さを有することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記切り取るステップが、ナノチューブに高エネルギービームを向けるステップを含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項6】 前記高エネルギービームは、レーザービーム、電子ビームおよびイオンビームから選択されることを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項7】 前記切り取るステップが、前記ナノチューブの一部が燃えてなくなるように、酸素を含む雰囲気中で前記ナノチューブに対して温度勾配を与えるステップを含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項8】 前記温度勾配は、ナノチューブを加熱されたボディに接触させることにより与えられることを特徴とする請求項7記載の方法。

【請求項9】 前記加熱されたボディは、加熱された刃を含むことを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項10】 前記刃は、少なくとも400℃に加熱されることを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項11】 前記切り取るステップは、カーボン可溶性材料と接触させることにより、ナノチューブ端部からカーボンを溶解させるステップを含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項12】 前記カーボン可溶性材料は、希土類金属および非希土類金属を含むことを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項13】 前記カーボン可溶性材料は、Ce、La、PrおよびMnのうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項12記載の方法。

【請求項14】 前記カーボン可溶性材料は、溶解しており、前記ナノチューブ端部は溶解材料中に覆われることを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項15】 前記カーボン可溶性材料は固体であり、ナノチューブ端部は前記固体材料に擦り付けられる

ことを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項16】 前記切り取るステップは、前記ナノチューブを固体マトリクス中でカプセルに入れるステップと、

前記マトリクスを切断するステップおよび前記マトリクスを研磨するステップから選択された少なくとも1つのプロセスによりナノチューブを露出させるステップと、突き出しナノチューブを提供するために、前記露出されたナノチューブからマトリクス材料をエッチング除去するステップを含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項17】 切り取られたカーボンナノチューブを含むデバイスにおいて、前記切り取られたナノチューブは平均の切り取られたナノチューブ高さの30%以内の高さを有し、前記切り取られたナノチューブの少なくとも10%にエンドキャップがないことを特徴とするデバイス。

【請求項18】 前記切り取られたナノチューブは、平均の切り取られたナノチューブ高さの10%以内の高さを有することを特徴とする請求項17記載のデバイス。

【請求項19】 前記切り取られたナノチューブは、支持基板の表面から0.01ないし1000μmの平均高さを有することを特徴とする請求項17記載のデバイス。

【請求項20】 前記切り取られたナノチューブは、前記支持基板の表面から0.1ないし100μmの平均高さを有することを特徴とする請求項19記載のデバイス。

【請求項21】 前記デバイスは、エネルギー蓄積デバイスであることを特徴とする請求項17記載のデバイス。

【請求項22】 前記切り取られたナノチューブの少なくとも50%にエンドキャップがないことを特徴とする請求項17記載のデバイス。

【請求項23】 切り取られたカーボンナノチューブを含むデバイスにおいて、前記切り取られたナノチューブは、基準距離の30%以内の高さを有し、前記基準距離は、切り取られたナノチューブの平均高さと同じ合うナノチューブ間の平均距離のうちの小さい方であり、前記切り取られたナノチューブの少なくとも10%にエンドキャップがないことを特徴とするデバイス。

【請求項24】 前記切り取られたナノチューブは、前記基準距離の10%以内の高さを有することを特徴とする請求項23記載のデバイス。

【請求項25】 前記切り取られたナノチューブは、支持基板の表面から0.01ないし1000μmの平均高さを有することを特徴とする請求項23記載のデバイス。

【請求項26】 前記切り取られたナノチューブは、支持基板の表面から0.1ないし100μmの平均高さを有することを特徴とする請求項25記載のデバイス。

【請求項27】 前記デバイスは、エネルギー蓄積デバイスであることを特徴とする請求項23記載のデバイス。

【請求項28】 前記切り取られたナノチューブの少なくとも50%にエンドキャップがないことを特徴とする請求項23記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エレクトロニクスフィールド（電子電界）エミッタを含むデバイスに係り、特にカーボンナノチューブを含むフィールドエミッタに関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロニクスフィールドエミッタは、マイクロ波増幅器およびフラットパネルフィールドエミッションディスプレイを含む様々な用途にとって有用である。

【0003】電力増幅器のようなマイクロ波真空管デバイスは、通信、レーダ、電子的戦争およびナビゲーションシステムを含む多くの現代のマイクロ波システムの必須の構成要素である。半導体マイクロ波増幅器が利用可能であるが、それらは、一般に、ほとんどのマイクロ波システムにより必要とされる電力の能力を欠く。マイクロ波増幅器は、対照的に、遙かに高い電力レベルにおけるマイクロ波エネルギーを提供する。管デバイスのより高い電力レベルは、電子が半導体におけるよりも真空中で遙かに高い速度で進行するという事実の結果である。高速であることは、同じ移動時間でより大きな構造の使用を可能にする。そして、大きな構造はより大きな電力レベルを可能にする。

【0004】マイクロ波管デバイスは、典型的には、ビームが入力信号と相互作用する領域中に電子ビームを導入することにより、そして変調された電子ビームから出力信号を引き出すことにより動作する。例えば、A.W. Scott, Understanding Microwaves, Ch. 12, John Wiley & Sons (1993) を参照のこと。マイクロ波管デバイスは、進行波管、グリッド管、クライストロン、交差磁界形増幅器およびジャイロトロンを含む。

【0005】マイクロ波管にとっての電子の通常の源は、熱イオン放射カソード（陰極）であり、典型的にはバリウム酸化物またはトリウム酸化物との混合物で任意的にコートされたタンガステンカソードから形成される。カソードは、平方センチメートル当たり数アンペアのオーダーで熱イオン電子放射を生成するために、約1000°Cの温度まで加熱される。

【0006】熱イオンカソードの必要な加熱は、数多くの問題を生じる。カソード寿命は、バリウム酸化物のようなカソードの主要構成要素が、高い動作温度において気化し、バリウムがなくなったとき、カソード、したがって管はもはや働かなくなるので、カソード寿命が制限される。多くの進行波管（TWT）は、例えば、1年よ

りも短い動作寿命を有する。

【0007】また、カソードを動作温度にまでする必要性は、数分間までの放射遅延を生じ、これはほとんどの商業的用途に受け入れることができない。さらに、高温動作は、一般に、ファンの様な周辺冷却システムを必要とし、これによりデバイスまたはシステム全体のサイズを増大させる。したがって、そのような高温動作を必要としないマイクロ波管デバイス、例えば冷陰極デバイスを開発することが望まれている。

【0008】別の有望なフィールドエミッタの用途は、薄型マトリクスアドレス可能なフラットパネルディスプレイである。例えば、Semiconductor International, December 1991, p. 46, C.A. Spindt 等による IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 38, 2355 (1991)、I. Brodie および C.A. Spindt による Advances in Electronics and Electron Physics, P.W. Hawkes 編, Vol. 83, pp. 1 (1992)、および J.A. Castellano による Handbook of Display Technology, Academic Press, 254 (1992)、および米国特許第4,940,916号、第5,129,850号、第5,138,237号および第5,283,500号を参照のこと。

【0009】様々な特性が、フィールドエミッションデバイスのカソード材料として有利であることが知られている。放射電流は、好都合なことに、すぐ手に入る集積回路から得ることができる範囲の駆動電圧で電圧動作可能である。典型的なデバイス寸法（例えば、1 μ mのゲートカソード間隔）に対して、2.5V/ μ m以下の電界で放射するカソードが、一般に典型的なCMOS回路にとって望ましい。放射電流密度は、望ましくは、フラットパネルディスプレイ用途に対して1-10mA/cm²の範囲であり、マイクロ波電力増幅器用途に対して>100mA/cm²である。

【0010】放射特性は、望ましくは、ある源と別の源とで再現性があり、かつ望ましくは数万時間の非常に長い時間間隔において安定である。放射変動（雑音）は、望ましくは、デバイス性能を制限することを防止するために十分に小さい。カソードは、望ましくは、イオン衝撃、残存ガスとの化学反応、過度な温度およびアーク発生などの真空環境中の望ましくない減少に対して耐性がある。最後に、カソードの製造は、望ましくは、安価で、例えば非常にクリティカルなプロセスではなく、幅広い用途に適合可能である。

【0011】通常のフィールドエミッションカソード材料は、典型的には、サブミクロンサイズの尖った先端を有するMoのような金属またはSiのような半導体材料からなる。有用な放射特性は、これらの材料について示されてきたが、放射に必要とされる制御電圧が、これらの高い仕事関数および比較的鈍い（即ち、不十分に鋭い）先端のために比較的高い（約100V）。

【0012】この高電圧動作は、エミッタ先端へのイオ

ン衝撃および表面拡散によりダメージを与える不安定性を増大させ、必要とする放射電流密度を作るための外部源から供給されるべき高い電力密度を必要とする。均一な鋭い先端の製造は、大きな領域について特に、困難、退屈かつ高価である。さらに、典型的な動作環境の条件、例えばイオン衝撃、化学的に活性な種との反応および極端な温度に対するこれらの材料の抵抗力のなさが問題である。

【0013】カーボン材料（ダイヤモンドおよびカーボンナノチューブ）が、可能性のある有用なエレクトロニクスフィールドエミッタとして最近現れてきた。ダイヤモンドは、その水素ターミネーティッド（hydrogen-terminated）表面上の負または低い電子親和力により、利点があるが、例えば約30 mA/cm²を超える増大した放射電流におけるダイヤモンドエミッタ中のグラファイト化の傾向および放射の不均一性のために、技術的進歩は幾分遅かった。

【0014】カーボンナノチューブは、高いアスペクト比（>1,000）および小さい先端曲率半径（〜50 nm）を特徴とする。これらの幾何学的特性は、細管の高い機械的強度および化学的安定性との組合せで、エレクトロニクスフィールドエミッタとしてカーボンナノチューブを魅力的にしている。例えば、ドイツ特許第4,405,768号、Kinzler 等による Science, Vol. 269, 1550 (1995)、DeHeer 等による Science, Vol. 279, 1179 (1995)、Saito 等による Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, L346 (1998)、Wang 等による Appl. Phys. Lett., Vol. 70, 3308 (1997)、Saito 等による Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, L1340 (1997)、および Wang 等による Appl. Phys. Lett., Vol. 72, 2912 (1998) を参照のこと。

【発明が解決しようとする課題】

【0015】あいにく、カーボンナノチューブは、典型的には、フィールドエミッタデバイス構造と容易にまたは便利に一体化しない針のようなまたはスバゲッティのような粉体の形で入手可能である。しかし、化学的気相成長法のようなプロセスが、基板上に整列されたナノチューブのアンサンブル（一揃い）をうまく作るために最近使用されてきた。

【0016】例えば、Ren 等による Science, Vol. 282, 1105 (1998)、Li 等による Science, Vol. 274, 1701 (1996)、および deHeer 等による Science, Vol. 268, 845 (1995) を参照のこと。そのような整列されたナノチューブのアンサンブルの放射特性は、しかしながら最適化されておらず、そのような整列されたナノチューブのアンサンブルの放射特性を改善する方法が望まれている。

【0017】

【課題を解決するための手段】具体的には、最近発見された整列されたナノチューブアンサンブルを製造する方

法は、いくつかの望ましくない特性を示すナノチューブを提供する。特に、ナノチューブ端部は、金属パーティクル（粒子）または比較的大きな領域のカーボンによりキャップされる傾向にあり、ナノチューブ自体は不均一な高さを示す。キャップされるとは、ナノチューブ自体の直径以下の直径を有するカーボン半球体で球状に終端されたナノチューブを含まない。

【0018】キャップされた端部は、オープン、例えば折られた端部またはカーボンで終端された小さな直径の球状端部に比べて電界集中を低下させる傾向にあり、不均一な高さは、高いナノチューブが低いナノチューブを電気的に遮蔽させ、これにより放射に寄与するナノチューブの数を減少させる。整列されたとは例えば高解像度走査型電子顕微鏡を使用して、判定されるナノチューブが突き出す表面の点における支持面に対して垂直な完全な整列からの平均的な差が30°よりも小さいことを意味する。

【0019】しかし、本発明は、そのような整列されたナノチューブアンサンブルの端部を切り取ることにより、改良されたエミッタ構造を提供する。具体的には、切り取りは、支持面の表面から測定して平均ナノチューブ高さの30%以内の高さの均一性を有するナノチューブを提供し、少なくとも10%、望ましくは少なくとも50%のナノチューブにエンドキャップがないナノチューブアンサンブルを提供する。得られる切り取られた端部は、望ましい電界集中を提供し、得られる高さの均一性は、寄与するナノチューブの数を増大させる。切り取りは、何れかの適切な技法により行われる。

【0020】一実施形態において、高エネルギービームが、整列されたナノチューブアンサンブルのナノチューブを切り取るために使用される（図1）。酸化雰囲気中で選択的に加熱することにより、ナノチューブの上部を燃やすことも可能である（図2）。代替的に、ナノチューブ端部は、溶けたカーボン溶解材料（図3A）または高いカーボン可溶性を有する固体金属（図3B）と接触させられる。別の実施形態において、整列されたナノチューブは、固体マトリクス中に埋め込まれて、切断または研磨されて、突き出しナノチューブを提供するためにエッチングされる（図4）。

【0021】得られる構造は、整列されたナノチューブ方向を維持するが、電界放射に有用な鋭いキャップのない先端を有する均一な高さのナノチューブをさらに示す。

【0022】

【発明の実施の形態】ナノチューブエミッタ構造および製造方法

効率的、パワフルかつ信頼性のあるフィールドエミッタの設計および製造において、高い放射電流密度が望ましく、エミッタ表面上のナノチューブ密度を増大させることによりこれを得ることができる。エミッタ表面上に高

密度のカーボンナノチューブを提供することは、比較的困難であった。これは、ある部分で、ナノチューブが、一般に、不均一な高さの緩やかに絡まった針またはスパゲッティ型のワイヤの集合に似ており、ある部分で導電性基板にナノチューブを取り付ける問題があるためである。整列されたナノチューブアレイを形成するための最近発見された技法は、しかしながら、そのような高密度をより容易に達成可能にする。

【0023】さらに、電子電界放射は、エミッタの幾何学的特徴が小さく作られるとき、鋭い先端近くの電界の集中により強化される。カーボンナノチューブの小さな直径、例えば1.3 nmのような小ささは、有効な電界集中特徴を提供する。しかし、ナノチューブの端部は、強化された電界集中および電子放射に対しても小さい曲率半径を提供する。

【0024】実際、ナノチューブ先端からの電子放射は、側面からの放射よりも容易である。例えば、先端放射は、遙かに低い電界レベルで生じる。このように多数のナノチューブ端部が露出されたナノチューブフィールドエミッタ構造を形成することが有利である。また、本発明により提供されるエミッタデバイスのアノードに向けられた鋭いキャップのない端部を有することがさらに有用である。

【0025】別の重要なナノチューブフィールドエミッタの構造的特徴は、基板の表面からの突き出し先端の高さである。突き出しの均一性は、放射に寄与するナノチューブ先端の数を増大させるために重要である。具体的には、最も高い突き出し先端による局所的電界の遮蔽のために、電界放射に対する寄与は、これらの最も高い先端により支配的であり、近くのあまり突き出していない先端の寄与は小さくなる。

【0026】したがって、電界放射用途について、切り取られたナノチューブは、望ましくは基準距離の30%以内の高さを有し、より好ましくは10%の範囲内である。基準距離は、基板表面からの切り取られたナノチューブの平均高さと同接するナノチューブ間の平均距離のうちの小さい方である。放射以外の用途、例えばエネルギー蓄積の用途に対して、切り取られたナノチューブは、好ましくは、平均の切り取られたナノチューブ高さの30%の範囲内の高さを有し、より好ましくは10%の範囲である。

【0027】これらの理由のために、本発明は整列されたナノチューブアレイの切り取りにより、改良されたエミッタ密度および放射電流密度を示す構造を提供する。エミッタ構造の製造は、以下の通りである。

【0028】整列されたカーボンナノチューブアンサンブルが製造される、即ち得られる、整列されたナノチューブの成長の正確なメカニズムははっきりとは分かっていないが、成長を得るための方法は以下のように知られている。そのような製造方法は、化学的気相成長法、電

氣的アーク放電およびレーザー切除を含む。ナノチューブ合成において例えば成長プラズマ中で印加されたまたは自然に存在する電界により整列された成長を強化することができる。温度勾配の使用のような他の技法もナノチューブの整列された成長を促進するために適している。

【0029】そして、ナノチューブは、鋭い先端を有する均一な高さのナノチューブを提供する。切り取りの後に、小さな直径のカーボン半球が切り取られた端部の上に形成される。上述したように、そのような半球は、直径がナノチューブ自体の直径よりも大きくない場合、キャップとは考えられない。平均的なナノチューブ直径は、ナノチューブが単一ウォール型か、マルチウォール型かまたは束ねられた単一ウォール型かに依存して、約1.3-200 nmの範囲にある。

【0030】単一ウォールナノチューブは、1ないし5 nmのオーダーの典型的な直径を示す傾向にあり、しばしば束の形になる。マルチウォールナノチューブは、同心グラファイト円筒を含み、10ないし50 nmのオーダーの典型的な直径を示す傾向にある。両方のタイプのアスペクト比は、典型的には100ないし10,000である。本発明による整列され切り取られたナノチューブの支持基板からの平均的な高さは、典型的には0.01-100.0 μm の範囲にあり、好ましくは0.1-10.0 μm の範囲にある。

【0031】本発明の一実施形態によれば、図1に示すように、高エネルギービーム100が、整列されたナノチューブ12のアンサンブルを切り取るために使用される。適切なビームは、レーザービーム、電子ビームおよびイオンビーム（例えばアルゴンまたは酸素プラズマ）を含むが、これらに限定されない。イオンビームまたはプラズマビームは有利である。例えば、点源ビーム、複数の平行ビームまたは平坦ビームを、イルミネーションの静止モードまたはスキャニングモードの何れかで使用することができる。

【0032】典型的には、基板は切り取りの均一性を改善するために回転される。ナノチューブ12は、ビームが接触する点において、気化して、ナノチューブは整列されたナノチューブを通してビームが伝播するにつれて1つずつ切り取られる。光真空吸引または緩やかなガス吹きつけが、屑14を掃き出すために、レーザービームの場合に特に任意的に使用される。

【0033】より高いナノチューブは、入射するビームを吸収し気化する傾向にあり、これによりより短いナノチューブを遮蔽して、ビームの傾斜がこのシャドウ効果が得られるように望ましくはセットされる。望ましい傾斜は、 $(1 \text{ nm}/\text{dN})$ の3の因数の範囲にあり、これはラジアンで測定され、ここでdNは、隣接するナノチューブ間の平均距離である。ナノチューブの低い密度を有するサンプルに対して、しかし、ビームの傾斜の要求および基板の平坦さの要求は、この実施形態を比較的に

難にする。

【0034】ビームエネルギーの望ましいレベルは、実質的にはビームの性質、ナノチューブアレイサンプルのサイズおよび密度、およびビーム動作のモードに依存する。例えば、3°で入射するアルゴンイオンビームの場合、典型的なパーティクルエネルギーは、約1 keVであり、典型的な総ドーズ量は約 $1.0 \times 10^{16} \text{ e}^{-}/\text{cm}^2$ である。

【0035】図2は、酸化雰囲気および温度勾配を使用して整列されたカーボンナノチューブアレイを切り取るための別の実施形態を示す。本質的に全ての形の固体のカーボンが、高温の酸素含有雰囲気の下で燃えて、例えば、COまたはCO₂のガスを形成する。燃えて開いたカーボンナノチューブ端部が、例えば、P.M. Ajayan等による“Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling,” *Nature*, Vol. 362, 522 (1993) に示されているように説明されてきた。しかし、得られたナノチューブの開口の程度または長さの制御なしに、ランダムに向いたナノチューブについて反応が行われた。

【0036】対称的に、本発明によれば、整列されたカーボンナノチューブ20の一部が、例えばスライディング、スウィーピングまたはローテティング動作を使用して、例えばホットブレード（熱せられた刃）22のような加熱されたボディと接触させることにより制御されたかつ所定の方法で、周囲または低い温度で加熱される。加熱されたボディは、温度勾配を提供する。即ち、ナノチューブ20の上部で高温および下の部分で低い温度である。例えば約400℃以上のクリティカルな温度に達するナノチューブ20のこれらの部分は、酸素と反応して燃えてなくなる。

【0037】ナノチューブ燃焼のためのクリティカルな温度は、雰囲気中の酸素部分圧、ホットブレードとカーボンナノチューブとの間の接触時間並びに各ナノチューブまたはナノチューブの各束の直径に依存する。特定の形状または他の尖った集中したボディのホットブレード22の使用は、既に切り取られたナノチューブの燃焼の範囲を低減させる。望ましくは、スペーサが支持基板24の上に所定のスweep高さを維持するために使用される。例えば、ナノチューブアレイサンプルの端部近くに配置される一対の一定高さのレールである。ブレード22の1回のスweepまたは数回のスweepを使用することができると。

【0038】加熱されるボディは、一般に、金属またはセラミック材料から形成でき、何れかの適切な形状である。加熱されるボディは、何れかの適切な技法により所望の温度まで加熱される。例えば、所望の温度に到達させるために、例えばトーチの炎内に部分的におかれたかみそりの刃のようなボディを加熱するために、または電氣的に加熱される材料、例えば高抵抗加熱エレメント合金を使用するために、ボディを炉の中に置くことが可能

である。炎の方向および強さがよく制御できる場合、炎自体を使用することも可能である。

【0039】本発明において、そのようなフレームは加熱されるボディと考えられる。ナノチューブに接触するブレード先端の温度は、少なくとも400℃であり、望ましくは少なくとも600℃である。制御の望ましいレベルおよび切り取りの望ましいスピードに依存して、例えば、100%の酸素雰囲気または希薄な酸素雰囲気（例えば、空気またはAr中の5% O₂）を使用することが可能である。完全なまたは部分的に二酸化炭素の雰囲気を使用することも可能である。制御サンプルは、この実施形態によるナノチューブの切り取りの適切な状態を決定するために容易に使用される。

【0040】別の実施形態において、ナノチューブ切り取りは、ナノチューブ端部からのカーボンを溶けた金属（図3A）または固体金属（図3B）に溶解させることにより実行される。カーボンの所定の液体または固体金属中での比較的高い溶解性はよく知られている。図3Aに示されているように整列されたナノチューブ30の成長端は、所望の切り取り高さのレベルまで、溶けたカーボン溶解（即ちカーボン可溶性）金属32に浸されて、溶融金属から除去されて冷却される。

【0041】溶融金属の酸化を防止するために、反応は、望ましくは、Arのような不活性雰囲気またはH₂のような還元性雰囲気中で行われる。望ましい場合、切り取られるナノチューブ端部近くの残余の金属コーティングまたは屑は、酸で溶解されてきれいな切り取られた先端が露出される。本発明におけるナノチューブ切り取りのための液体可溶性の利用において、鉄のような高融点金属も可能であるが、比較的低融点およびカーボンに対する高い可溶性を有する溶融金属が望ましくは使用される。

【0042】例えば、Ce（融点=798℃、～900℃におけるカーボンの液体可溶性は、～25原子%カーボン）、およびLa（融点=918℃）のような希土類金属が有用である。例えば、Ceと28原子% Cu（融点=424℃）またはLaと30原子% Ni（融点=532℃）のような低融点合金も使用可能である。様々な他の合金、特に少なくとも1つの希土類金属および遷移金属のような少なくとも1つの非希土類金属を含む合金も有用である。

【0043】図3Bは、溶融金属の使用と異なり、カーボンの固相拡散溶解の使用を示す。具体的には、Ce、La、La-Ni、FeまたはMnのようなカーボンと高い固体可溶性を有する固体金属または合金40が、不活性または還元性雰囲気中で例えば400-1000℃の高温に加熱される。そして、カーボンナノチューブ42の端部の所望の長さが固相拡散により溶解するまで、望ましくは反復のスweep動作により、整列されたナノチューブ42が厚い固体金属40に対して優しく擦り付

けられる。

【0044】擦る動作は、線形、回転またはランダムな動作であってもよい。望ましくは、少なくとも1つのスベサ44が、切り取り高さを制御するために、ナノチューブ42と熱いカーボン可溶性金属40との間に使用される。この固相アプローチにおいて、カーボン溶解固体金属または合金の温度は、望ましくは、その融点より少なくとも20℃低く維持される。

【0045】整列されたカーボンナノチューブを切り取るための別の実施形態が図4A-4Dに示されている。この実施形態によれば、整列されたカーボンナノチューブ50は、図4Aおよび4Bに示されているように、固体マトリクス52中に実質的にカプセルに入れられる。カプセル化は、金属、エポキシを含むポリマー、セラミックまたは複合材料を含む何れかの適切なマトリクス材料を使用して行われる。

【0046】例えば、低融点はんだの熔融金属または合金は、ナノチューブアレイに浸透し、そして凝固することを許容される。望ましくは、そのような金属または合金は、ナノチューブのめくれを改善するためのカーバイド形成元素（例えば、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W）の小さな混合物を含む。典型的には、カーバイド形成元素の原子数は、ナノチューブ中のカーボン原子の数の50%より多くない。

【0047】ナノチューブアレイに浸透させ、複合物を乾燥させ、かつ金属塩を金属マトリクスに還元するために複合物を焼くことにより、任意的に水または溶剤に可溶性のバインダを含む、水または溶剤に可溶性のCuCl₂、CuSO₄またはInCl₃のような金属塩溶液中でナノチューブをカプセルに入れることも可能である。ポリマーのカプセル化剤（導電性または非導電性）も有用である。

【0048】固体マトリクス52中に埋め込まれた整列されたナノチューブ50を含む複合物構造54が、図4Cに示されているような切り取られたナノチューブ56を提供するために、ナノチューブアレイ基板と平行に切断または研磨される。この構造の切断または研磨された表面は、例えば金属マトリクスの場合酸または塩基により、または水溶性または溶剤可溶性マトリクスの場合には水または溶剤により軽くエッチングされる。この最後の処理ステップは、切り取られた端部および比較的均一な高さを有する突き出しナノチューブ58を含む所望の構造60を作る。

【0049】本発明により形成される整列されかつ切り取られたナノチューブアレイ構造は、以下に説明するマイクロ波真空管デバイス、フラットパネルフィールドエミッションディスプレイおよび水素貯蔵デバイスを含む様々なデバイスにとって有用である。

【0050】ナノチューブエミッタ構造を含むデバイス
前述したように形成されたエミッタ構造は、マイクロ波

真空管デバイスおよびフラットパネルフィールドエミッションデバイスを含む様々なデバイスにとって有用である。低い印加電圧における十分な電子放出が、典型的には、放出源に近接した（典型的には、約1-10μmの距離）加速ゲート電極の存在により達成されるので、構造の能力を強化するために、エミッタ構造中に多数のゲート孔を有することが好都合である。具体的には、多数のゲート孔を有するファインスケールの、ミクロンサイズのゲート構造が、高いエミッション効率を得るために有利である。

【0051】したがって、本発明の一実施形態においては、グリッド構造は、ここに示されたナノチューブエミッタ構造の前方に形成される。グリッドは、電子放出カソードとアノードとの間に配置された導電性要素である。これは、カソードから分離されているが、電子放出を励起するためにナノチューブエミッタに十分に近く、典型的には、電子放出するナノチューブ先端の10μm以内である。この近い間隔は、エミッタ先端が比較的均一な高さを有する場合にのみ可能である。前述したように、本発明の製造プロセスは、そのような均一性を示すナノチューブ先端を提供する。

【0052】グリッドは、一般に、酸化アルミまたは二酸化珪素のような電氣的絶縁層によりカソードから分離されている。好都合なことに、本発明におけるグリッド構造は、多数の孔を有する、例えば薄膜または薄いホイルのような電氣的に導電性の層を含む。各孔の中で、電界がカソードとグリッドとの間に印加されたとき、多数のナノチューブが電子を放出する。

【0053】グリッド孔の寸法は、典型的には、平均最大寸法（例えば、直径）で0.05-100μmの範囲であり、好ましくは少なくとも0.1μmであり、製造を容易にするためにより好ましくは少なくとも0.2μmである。平均的的最大寸法は、好ましくは20μmよりも大きくなく、より好ましくは、グリッド孔の密度を増大させかつ電子放出を生じるために必要な電圧を低減するために、5μmよりも大きくない。円形の孔が、有利であり、これらは、比較的低い垂直モーメントスピードを有する望ましい平行な電子ビームを提供する。

【0054】グリッド導体の厚さは典型的には、0.05-100μmの範囲にあり、好ましくは0.05-10μmである。グリッド導体材料は、典型的には、Cu, Cr, Ni, Nb, Mo, Wまたはこれらの合金のような金属から選択されるが、酸化物窒化物およびカーバイドのような導電性セラミック材料の使用も可能である。孔を開けられたグリッド構造は、典型的には、通常の薄膜体積およびフォトリソグラフィのエッチングにより準備される。

【0055】好都合なことに、グリッドは、米国特許第5,681,196号および第5,698,934号に開示されたような高密度孔あきゲート構造である。非常

に緻密かつ高密度のナノチューブエミッタと高密度ゲート孔構造との組合せは、特に有利である。そのような高密度ゲート孔構造は、ミクロンまたはサブミクロンサイズの粒子マスクを使用することにより便利に形成される。

【0056】具体的には、ナノチューブエミッタ構造の形成の後に、最大寸法が、 $5\mu\text{m}$ よりも小さく、好ましくは $1\mu\text{m}$ よりも小さい金属、セラミックまたはプラスチック粒子のマスク粒子が、例えばスプレーまたはスプリンクラー散布によりエミッタ表面に加えられる。 SiO_2 のような誘電性フィルム層またはガラスが、蒸着またはスパッタリングによりマスクパーティクルの上に堆積される。

【0057】CuまたはCrのような導電性層が、誘電体層の上に堆積される。シャドー効果のために、各マスクパーティクルの下にあるエミッタ領域は、誘電性フィルムを有しない。そして、マスクパーティクルは、簡単にブラシ除去されまたは吹き飛ばされて、高密度の孔を有するゲート電極が残される。図5は、そのようなパーティクルマスク技法を示す。

【0058】マスクパーティクル70が、突き出したナノチューブエミッタ71の上に配置される。絶縁層73およびグリッド導電体層74の基板76上の導電体75への堆積により、マスクパーティクル70はナノチューブエミッタ71の部分をブロックする。マスクパーティクル70が除去されたとき、ナノチューブ71は、得られる孔を通して露出される。得られる構造は、デバイス中に含められることができる。

【0059】図6は、典型的なマイクロ波真空管デバイス、ここでは進行波管(TWT)の概略断面図である。管デバイスは、空の管80、電子銃81の形の電子源、マイクロ波入力信号を導入するための入力ウィンドウ82、電子が入力信号と相互作用する相互作用構造83および電子から引き出されたマイクロ波電力が管から取り出されるマイクロ波出力ウィンドウ84を含む。

【0060】TWTの場合において、他の構成部品は、相互作用構造83を通して電子ビームを集中させるための図示しないフォーカシング磁石、出力マイクロ波電力が生成された後に電子ビームを集めるコレクタ85、および出力の不一致から管に反射して戻されたマイクロ波電力を吸収するための図示しない内部減衰機を含む。TWTについて、相互作用領域83は、典型的には、広帯域用途に対して導電性領域であり、高電力用途に対して結合キャビティ領域である。

【0061】電子銃81は、電子ビームが銃を離れた後に、望ましい軌道を通るように、電子ビームを生成し、加速し、かつ集中させる電子源である。図7は、電子の放出を誘起するための1つまたは2つ以上のグリッド91、電子をビームに集中させるためのフォーカシング電極92およびビーム94を相互作用構造83にさらに

導くためのアパーチャードアノード93からなる通常の電子銃を示す。TWTアプリケーションのために、比較的低電圧かつ高電流密度の長い薄い電子ビームが有利である。電子銃は、プレナーアノードに面したプレナーカソードからビーム銃、円錐二極電極、同心円または球面キャップカソードのようなより精巧な設計までの構造に及ぶ。例えば、A.W. Scott, *supra* を参照のこと。

【0062】図6および7に示されたデバイスの動作において、電子ビーム94は、カソード90から、グリッド91およびアノード93に印加された高電圧により加速される。そして、電子ビームは、ビーム94が電子として増幅されて信号が相互作用構造83を通過して共に進行するように、マイクロ波入力信号と相互作用する相互作用構造83に打ち込まれる。電子は、相互作用構造83上でマイクロ波信号と同じ速度で好都合に進行する。入力信号の電力は、電子ビーム94を変調し、変調された電子ビーム94は、出力84に入力信号の増幅された形を生成する。

【0063】カソード90およびグリッド91は、図6のTWTにおける電子ビームに対する電子の源である。カソードは、好都合に、以下の特性および能力を有することなしに、電子を放出することができる表面を示す。(1)加熱または衝撃のような外的励起を必要とすることなしに、電子を放出することができる表面を示す。(2)高い電流密度を供給する。(3)その電子放出が実質的に弱められずに継続する長い動作寿命を有する。(4)電子モーメントにおける小さな広がりを伴う狭いビームの生成を許容する。(5)カソードで野又はその近傍での変調された電子ビームの生成を許容する。

【0064】通常の熱イオンカソードと対称的に、突き出したナノチューブエミッタを含む冷陰極は、これらの特性を示す。具体的には、ナノチューブ型冷陰極は、電界が印加されたときに、速い室温放出が可能である。これらは、グリッドにより直接的に行われるビーム変調の場合と同様に、数ミクロンの距離において変調された電子ビームの生成を許容し、短縮された相互作用領域の使用を可能にし、より軽量でよりコンパクトなデバイスをもたらす。

【0065】マイクロ波真空管デバイスにおいて、ナノチューブ型冷陰極を使用する場合、電子ビームを合理的なレベル内の広がり維持することは望ましい。電子は、陰極表面から、非ゼロの速度でかつ表面の垂直に対して様々な角度で出現する。したがって、電界放出された電子は、電子ビーム軌道の方向に、モーメント値の分布を有する。これらの効果、即ちランダムな電子放出、カソードからアノードへのパスに対して垂直な望ましくないモーメントおよび顕微鏡スケールにおける電子軌道の結果としての公差は、全て、ショットノイズおよび収束性ビームが到達する可能性のある最小直径を増大させることによりマイクロ波増幅器の性能を低下させる。

【0066】したがって、電子ビームがほぼ平行でない

場合、グリッド中の異なる孔からの電子ビームが融合することを禁止することが望ましい。具体的には、ビームが融合する一方個別に発散している場合、結果としてのビームの位相空間密度は低下することになる。これは、いずれの所定の点においても、電子は、様々な異なるモーメントと共に発見されるからである。

【0067】静電的レンズを孔中に作ることで、各孔からの発散角を低減することができる。しかし、リュウヴィルの定理は、レンズが垂直のモーメントスピードを低減することができる範囲を制限する。放出領域がレンズ孔に等しい場合、実質的な改善は得られない。放出領域がレンズ孔よりも小さい場合、レンズの半径に対する放出領域の半径の比で、適切なレンズ設計により垂直モーメント分布を低減することができる。

【0068】したがって、各孔の中心近くの小さなスポット、即ちせいぜい孔の面積の70%、好ましくはせいぜい50%のみからの放出を許容することが望ましい。特定の放出孔に対して、孔領域よりも小さい小さな領域のみが導電性であるように、基板をパターン化することにより放出を制御することができる。例えば、孔の中心を除くナノチューブエミッタ上に非放出層を体積することにより、放出孔内の中心領域のみが活性化されかつ電子を放出するように、ナノチューブ合体プロセスを制御することにより放出を制御することも可能である。

【0069】多層アパーチャードグリッドは発散角を減少させるために有用である。そのような多層グリッドにおいて、第1のグリッドは負の電位で動作する。第1のグリッドは、その平均最大孔寸法（例えば、円形孔の場合直径）の典型的には0.05ないし10倍カソードの上にあり、好ましくは0.3ないし2倍である。典型的には、孔は円形であり、0.05ないし100 μm の直径を有し、好ましくは少なくとも0.1 μm であり、より好ましくは少なくとも0.2 μm である。

【0070】この第1のグリッドは、孔の端部近くのカソード表面における電界を低減し、これにより端部からの放出を優先的に抑制する。後続のグリッドは、典型的には、カソードに対して正の電圧を示す。多層グリッド構造は、少なくとも2層を有し、好ましくは図9に示されているように少なくとも4層のグリッド導体を有する。グリッド導体100A、100B、100C、100Dは、絶縁体101A、101B、101C、101Dにより分離されており、整列された孔102を定義する。

【0071】各孔102内に配置されたナノチューブエミッタ103は、基板105上に配置されたカソード導体104により支持されている。グリッド導体100A-100Dは、電子ビームが進行中に集中されることを可能にする。エミッタ（100A）に最も近い第1のグリッド層は、一般に、負にバイアスされており、グリッド孔102の端部近くのフィールドエミッションの抑制

により、垂直のモーメントを低減させる。

【0072】第1のグリッド上の負のバイアスは、表面の垂直に対してより平行に近いモーメントを有するものに発散する電子ビームを集中させる。アノードに印加される電界が、負に荷電されたグリッドの存在がある場合にも放出を強制するに十分に大きい場合、単一のグリッドが同様に有用な特性を提供する。しかし、複数のグリッドは、アノード上の必要な電圧を低減することに有利であり、より良好に平衡化された電子ビームを提供することに有利である。

【0073】多層グリッド構造は、通常の薄膜堆積およびホトリソグラフィ技法により形成される。図8のグリッド構造は、図9および10に示されているように、前述したパーティクルマスク技法により形成することもできる。グリッド導体層100A-100Dの厚さは、典型的には、0.05ないし100 μm の範囲にあり、好ましくは0.1ないし10 μm の範囲にある。グリッド導体層は、一般に、Cu、Cr、Ni、Nb、Mo、Wのような金属またはこれらの合金から選択されるが、酸化物、窒化物およびカーバイトのような導電性セラミックの使用も可能である。絶縁体層101A-101Dは、典型的にはシリカまたはガラスのような材料から形成される。

【0074】図9において、マスクパーティクル106は、典型的にはフェロ磁性（例えば、Fe、Ni、Coまたはこれらの合金）である。望ましいパーティクルサイズは、典型的には平均直径で0.1-20 μm の範囲である。例えばナノチューブエミッタ構造上へのスプリングラ散布によるパーティクルの配置において、垂直方向の磁界が印加される。これは、フェロ磁性パーティクル106に、少なくとも2個のパーティクルを含む垂直方向に長い球のチェーンを形成させる。

【0075】いくつかの球のチェーンは、他のものよりもより多くのパーティクルを有する可能性があるが、これは、多層グリッド構造を堆積させるプロセスに影響を与えない。多層スタックへの絶縁スペーサ膜（101A-101D）およびグリッド導体膜（100A-100D）の交替的堆積の後に、例えば、永久磁石を使用して磁氣的に引っ張ることによりまたは化学的エッチングにより、フェロ磁性パーティクル106が除去される。

【0076】代替的なパーティクルマスクアプローチが、図10に概略的に示されている。この代替的アプローチにおいて、引き延ばされた即ち偏長のフェロ磁性パーティクル107は、それらが基板105、導電体層104およびナノチューブエミッタ103上への多層グリッド構造（100A-100Dおよび101A-101D）の堆積中に、マスクパーティクルとして働くように垂直に起立するように、垂直の磁界の存在下で散布される。そして、パーティクルマスクは、前述したように除去される。

【0077】引き延ばされたマスクパーティクル107は、典型的には、0.1〜20 μm の範囲の平均軸最大寸法、例えば直径を有する。例えば、ナノチューブエミッタ上の所望の高さに配置された図示しない穴あきテンプレートを通してマスク材料の薄膜堆積（例えば、スパッタリング、蒸着、無電界メッキ）によりパーティクル107を形成することが可能である。

【0078】引き延ばされたマスクパーティクル107にとっての適切な材料は、Cu、Al、Niのような金属、容易に水または溶剤に溶けるポリマー（例えば、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、アクリルニトリル、ブタジエン、スチレンまたはABS）、揮発性ポリマー（例えば、PMMA）または容易に溶解する塩（例えば、NaCl）を含む。パーティクルの堆積の後に、テンプレートが取り除かれて、多層グリッド構造が形成される。

【0079】図8のカソードおよびゲート構造は、マイクロ波増幅器において使用されるとき、必ずしも表面形状が平坦ではない。再成形されたバルクナノチューブ複合物エミッタまたはその上に薄膜アレイエミッタが堆積された湾曲基板を使用することができる。湾曲基板は、例えば、Siのような材料の場合、エッチングまたは機械的研磨により、または例えばCu、Mo、Nb、W、Fe、Niまたはこれらの合金のような延性金属の場合、可塑性変形により形成される。

【0080】好都合なことに、図8のナノチューブ含有カソードおよび多層グリッド構造は、熱イオン放出カソードの代わりに、TWTにおいて使用される。また、図8のカソード、グリッド構造は、放出された電子を1つのビームに集中させるために、好都合に僅かに湾曲している。

【0081】図8のナノチューブエミッタ構造は、4つの特徴により、カソードから放出される電子の垂直モーメント速度を低減する。(1)低電圧放出が、ビームの広がりを低減させるために望ましい。エミッタジオメトリが一定に保たれる場合、垂直モーメント速度は、放出電圧の平方根である。突き出したナノチューブエミッタの使用は、低電圧放出を可能にし、マイクロ波増幅器動作における垂直モーメントを低減する。

(2)電子放出は、グリッド孔面積全体よりも遙かに小さい中心領域部分に制限される。(3)電子ビームは、多層グリッド構造のスタックにより集中させる。(4)湾曲基板は、電子ビームをさらに集中させる。

【0082】フラットパネルフィールドエミッションディスプレイを製造するために本発明のナノチューブ型エミッタを使用することもできる。そのようなフィールドエミッションディスプレイは、例えば、二極型（即ち、カソード、アノード構成）または三極型（即ち、カソード、グリッド、アノード構成）で構成される。望ましくは、グリッド構造が使用される。より望ましくは、前述

したように、高密度孔ゲート構造が、ナノチューブエミッタカソードの近くに配置される。

【0083】ディスプレイ用途のために、ディスプレイの各ピクセル中のエミッタ材料（冷陰極）は、とりわけ、放出特性を平均化し、表示品質の均一性を保証するために、複数のエミッタからなることが望ましい。カーボンナノチューブの微細な性質のために、エミッタは多くの放出点を提供する。典型的には10ないし100nmの直径の細管で、50%のナノチューブ密度を仮定した場合、100 \times 100 μm^2 のピクセル当たり10⁴個よりも多い放出先端である。

【0084】望ましくは、本発明におけるエミッタ密度は、少なくとも1/ μm^2 であり、より望ましくは少なくとも10/ μm^2 である。低印加電圧における効率的な電子放出は、典型的には、近接した（典型的には、約1ミクロンの距離の）加速ゲート電極の存在により達成されるので、複数のエミッタの能力を利用するために、所定のエミッタ領域に複数のゲート孔を有することが有用である。放出効率を増大させるために、可能な限り多くのゲート孔を有するファインスケール、マイクロサイズの構造を有することも望ましい。

【0085】図11は、本発明のナノチューブエミッタ構造を使用したフラットパネルフィールドエミッションディスプレイを示す。このディスプレイは、複数のナノチューブエミッタ112を含むカソード110および真空密閉容器内にエミッタ112から間隔をおいて配置されたアノード114を含む。透明な絶縁基板118上に形成されたアノード導体116が、蛍光体層120と共に提供されて、図示しない支持柱上に取り付けられる。カソードとアノードとの間に、孔あき導電性ゲート層122がエミッタに近接して間隔をおかれて配置される。便利に、ゲート122が、絶縁体層124によりカソード110から間隔をおかれて配置される。

【0086】アノードとエミッタとの間の空間は、気密が保たれ真空引きされており、電圧が電源126により印加される。ナノチューブエミッタ112からの電界放出された電子は、ゲート電極122により加速されて、インジウム、スズ酸化物のような透明導体であるアノード導体層116に向かって移動する。加速された電子が蛍光体層120に当たるとき、ディスプレイイメージが生成される。

【0087】本発明の切り取られたナノチューブ構造を、軽量、高エネルギー密度バッテリーのようなエネルギー蓄積デバイスに使用することも可能である。分子寸法の微細な孔は、大量のガスを吸い上げる、例えば吸収することができることが知られている。例えば、端部が開いたカーボンナノチューブは、キャップのついた端部を有する新しい（成長したままの）ナノチューブよりも3倍多く水を吸い上げる。

【0088】例えば、A.C. Dillon 等による"Storage o

f hydrogen in single-walled carbon nanotubes," Nature, Vol. 386, 377 (1997)を参照のこと。改良された水素の吸い上げは、電気自動車のための効率的な燃料電池のようなエネルギー蓄積用途にとって望ましい。本発明の切り取られた高密度均一高さのナノチューブ構造は、水素吸着のために同時に開いており、したがって水素蓄積のための有用な特性を提供する大きな密度の開いたナノチューブ端部を提供する。

【0089】同様に、切り取られたナノチューブ構造は、グラファイトインターカレーションコンパウンドを形成する傾向にあるリチウム、ナトリウム、ポタジウムおよびセシウムのような溶解したアルカリ金属の比較的容易な吸い上げに適している。リチウムイオン電池として知られているように、グラファイトタイプ材料中でのリチウムイオンの電気分解的蓄積は可逆的である。

【0090】J.R. Dahn 等による"Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials," Science, Vol. 270, 590 (1995)を参照のこと。したがって、本発明の切り取られたナノチューブ構造を、リチウムイオン電池のような二次(充電可能な)電池における効率的な負極として使用することができる。特に、カーボンナノチューブの低い密度は、単位電池重量当たりの高エネルギー密度を提供することになる。

【0091】
【発明の効果】以上説明したように、本発明は、整列されたナノチューブのアンサンブルの放射特性を改善する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態による整列されたナノチューブの切り取りを示す図。

【図2】本発明の別の実施形態による整列されたナノチューブの切り取りを示す図。

【図3】本発明のさらなる実施形態による整列されたナノチューブの切り取りを示す図。

【図4】本発明の追加的な実施形態による整列されたナノチューブの切り取りを示す図。

【図5】本発明により形成されたナノチューブカソードを示す図。

【図6】進行波管構造を示す図。

【図7】図6の進行波管の電子銃構造の拡大図。

【図8】本発明によりナノチューブカソード表面から電子ビームを抽出し、加速しかつ集中させるために設計された多グリッド構造を示す図。

【図9】磁性マスクパーティクルスタック使用する多層グリッド構造の形成を示す図。

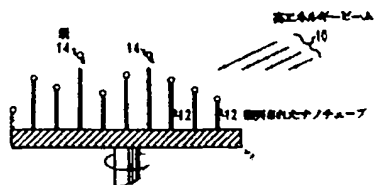
【図10】引き延ばされたマスクパーティクルを使用する多層グリッド構造の形成を示す図。

【図11】本発明によるフラットパネルフィールドエミッションディスプレイを示す図。

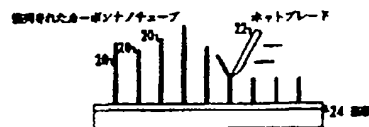
【符号の説明】

- 10 高エネルギービーム
- 12, 30, 50 整列されたナノチューブ
- 14 層
- 20 整列されたカーボンナノチューブ
- 22 ホットブレード
- 24 基板
- 32 カーボン可溶性金属
- 40 固体金属または合金
- 42 ナノチューブ
- 44 スペーサ
- 52 固体マトリクス
- 56 切り取られたナノチューブ
- 58 突き出たナノチューブ

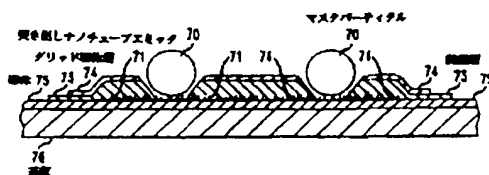
【図1】



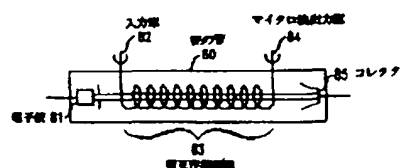
【図2】



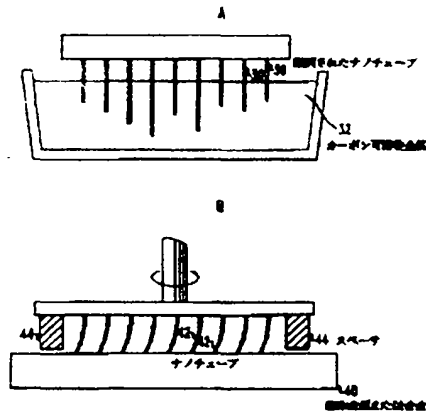
【図5】



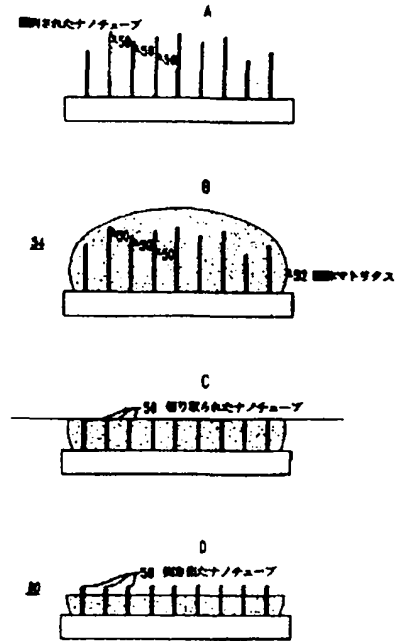
【図6】



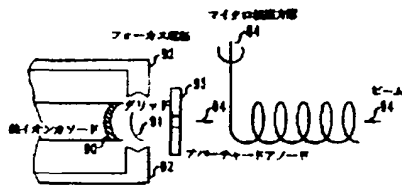
【図3】



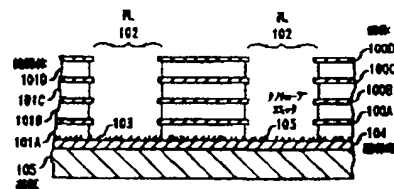
【図4】



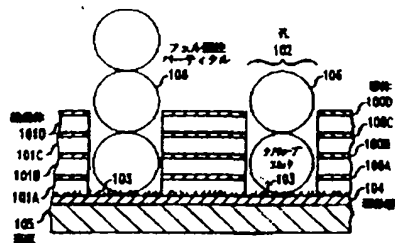
【図7】



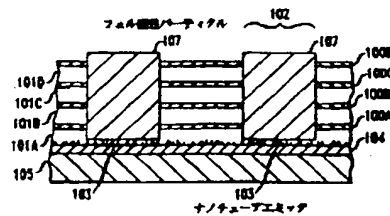
【図8】

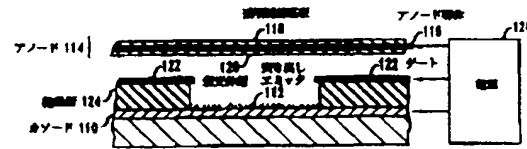


【図9】



【図10】





フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

7-71-1 (参考)

1101.J 25/38

1101.J 25/38

29/04

29/04

31/12

31/12

C

// C O I B 3/00

C O 1 B 3/00

B

(71)出願人 596077259

(72)発明者 グレゴリー ビーター コチャンスキー

600 Mountain Avenue,
Murray Hill, New Je
rsey 07974-0630 U. S. A.

アメリカ合衆国、08812 ニュージャージー、デューンエレン、サード ストリート
324

(72)発明者 サンゴー ジン

(72) 発明者 ウェイ ツー

アメリカ合衆国、07946 ニュージャージー
ミリントン、スカイライン ドライブ
145

アメリカ合衆国、07059 ニュージャージー
ー、ワーレン、シェアーマン テラス 4